



Original Article

Coprecipitation and Characterization of Na Substituted $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ for Lithium ion Battery Cathodes

Le Phan Cam Linh², Nguyen Van Ky³, Pham Duy Long¹, Giang Hong Thai¹,
Dang Thi Thanh Le², Nguyen Si Hieu^{1,*}

¹*Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam*

²*Thuyloi University, 175 Tay Son, Hanoi, Vietnam*

³*Military Technical Academy, 236 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Viet Nam*

Received 23 March 2020

Revised 04 June 2020; Accepted 05 June 2020

Abstract: In this study, $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ materials were successfully synthesized by coprecipitation following by solid-state reaction method. X-ray powder diffraction analyses showed that the $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ materials were single-phase and crystallized in a rhombohedral structure with a space group of $R\bar{3}m$ at Na substitution concentrations of 0–20%. When increasing the concentration of Na substitution to 30%, diffraction peaks of $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ as an impurity phase appeared in the X-ray diffraction pattern of the synthesized material. Rietveld refinements of the X-ray diffraction patterns revealed that the substitutions of Na for Li resulted in significant increments of the lattice constant c and slight increments of the lattice constant a . The results of galvanostatic charge/discharge measurements showed that the substitutions reduced the specific capacity but improved the rate capability of the $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ in comparison with the $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ material.

Keywords: lithium ion battery, layered transition metal oxide, Na substitution.

* Corresponding author.

Email address: hieuns@ims.vast.ac.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5021>

Tổng hợp và nghiên cứu các đặc trưng cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ứng dụng làm điện cực dương cho pin sạc li-ti

Lê Phan Cẩm Linh², Nguyễn Văn Kỳ³, Phạm Duy Long¹, Giang Hồng Thái¹,
Đặng Thị Thanh Lê², Nguyễn Sĩ Hiếu^{1,*}

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Thủy lợi, 175 Tây Sơn, Hà Nội, Việt Nam

³Học viện Kỹ thuật quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 23 tháng 03 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 05 tháng 06 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 06 tháng 06 năm 2020

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này, các vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với phản ứng pha rắn. Các phân tích cấu trúc cho thấy, ở các nồng độ Na thay thế từ 0–20%, vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ có thành phần đơn pha với cấu trúc tinh thể kiểu mặt thoi thuộc nhóm không gian R-3m. Khi tăng nồng độ Na thay thế lên 30%, trong thành phần của vật liệu tổng hợp được xuất hiện pha tạp $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$. Phân tích Rietveld từ các giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy giải pháp thay thế Na cho Li làm tăng đáng kể hằng số mạng c và làm tăng nhẹ hằng số mạng a so với vật liệu nền. Các kết quả so sánh đặc trưng phóng xạ của hai điện cực sử dụng các vật liệu $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ và $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cho thấy giải pháp thay thế mặc dù làm giảm điện dung tích trữ đặc trưng, nhưng có tác dụng làm tăng khả năng đáp ứng dòng của vật liệu.

Từ khóa: pin sạc li-ti, vật liệu dương cực, ô-xít kim loại chuyển tiếp, phân tích Rietveld, đặc trưng phóng xạ.

1. Mở đầu

Trong số các dòng pin sạc đang được sử dụng hiện nay, pin sạc lithium chiếm thị phần lớn nhất do sở hữu nhiều ưu điểm quan trọng bao gồm mật độ năng lượng lớn, hiệu điện thế cao và tuổi thọ dài hơn so với các dòng pin sạc khác [1]. Do hầu hết các vật liệu dương cực đang được nghiên cứu đều có giá thành cao hơn và khả năng tích trữ năng lượng tính theo dung lượng riêng thấp hơn so với các vật liệu âm cực, rất nhiều nghiên cứu đang được thực hiện nhằm tìm kiếm các vật liệu dương cực mới có giá thành rẻ và hiệu năng tốt hơn [2]. Trong số các vật liệu

dương cực dùng trong pin sạc lithium, các vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp cấu trúc lớp đang được sử dụng nhiều nhất do có điện thế hoạt động cao, dung lượng tích trữ năng lượng lớn và giá thành tương đối rẻ. Các vật liệu loại này thường là các oxit của li-ti với các kim loại chuyển tiếp bao gồm ni-ken, cô-ban và man-gan với công thức chung dạng $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$. Do cô-ban có độc tính và có giá thành cao hơn so với ni-ken và man-gan, nhiều nghiên cứu đang tập trung tìm kiếm khả năng ứng dụng cho các vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp có hàm lượng cô-ban thấp [3].

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: hieuns@ims.vast.ac.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5021>

Nghiên cứu tiên phong được công bố bởi T. Ohzuku và đồng nghiệp vào năm 2001 đã chỉ ra khả năng ứng dụng của vật liệu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ như là một vật liệu dương cực tiềm năng cho pin sạc li-ti [4]. So với các vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp khác, vật liệu này có một số lợi thế bao gồm điện thế hoạt động cao, điện dung riêng lớn, giá thành rẻ và không độc. Ngoài ra, các kết quả nghiên cứu đã công bố cũng chỉ ra rằng vật liệu này gần như không bị thay đổi thể tích trong quá trình tiêm thoát ion Li^+ [5]. Đặc điểm này giúp cho vật liệu có độ bền cũng như tuổi thọ cao hơn do khả năng giữ được cấu trúc và hình dạng ổn định trong quá trình phóng nạp. Mặc dù vậy, vật liệu này vẫn có một số hạn chế trong đó nghiêm trọng nhất là độ dẫn ion thấp [6]. Để giải quyết vấn đề này, một trong những giải pháp được đề xuất là thay thế một phần các ion Li^+ bằng các ion kim loại kiềm có kích thước lớn hơn như Na^+ hoặc K^+ nhằm làm giãn khoảng cách giữa các lớp oxit kim loại chuyển tiếp qua đó giúp cho khả năng vận chuyển ion Li^+ trong mạng tinh thể trở nên dễ dàng hơn. Một số nghiên cứu đã công bố cho thấy tính hiệu quả của giải pháp này. Cụ thể, báo cáo của X. P. Gao và đồng nghiệp cho thấy thay thế khoảng 1% các nguyên tử Li bằng Na có thể giúp cải thiện độ bền phóng nạp và khả năng đáp ứng dòng của vật liệu $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [7]. Các kết quả tương tự cũng được Y. J. Wang và đồng nghiệp giới thiệu khi thay thế khoảng 3% các nguyên tử Li bằng các nguyên tử Na trong vật liệu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [8]. Mặc dù vậy, các báo cáo đã công bố cho thấy các hầu hết nghiên cứu chỉ tập trung vào các nồng độ ion thay thế thấp, và đặc biệt, gần như chưa có nghiên cứu nào đề cập đến giải pháp thay thế tại vị trí nguyên tử Li trong vật liệu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng thay thế của ion Na^+ vào vị trí của ion Li^+ trong vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ với dải nồng độ thay thế được khảo sát từ 0 – 30%. Để thực hiện nghiên cứu này, các vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ đã được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao. Ảnh hưởng của hàm lượng kim

loại thay thế lên cấu trúc và hình thái học của vật liệu chế tạo được khảo sát thông qua các phép phân tích nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử quét. Để đánh giá ảnh hưởng của giải pháp thay thế lên hiệu năng hoạt động điện hóa của vật liệu dương cực, các phép đo đặc trưng phóng nạp của các vật liệu $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ và $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cũng đã được thực hiện.

2. Phương pháp thực nghiệm

2.1. Tổng hợp vật liệu

Các hóa chất tinh khiết phân tích manganese (II) chloride ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), nickel (II) nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Na_2CO_3 , NaOH và LiOH được cung cấp bởi Xilong Chemical. Đầu tiên, các khối lượng hợp thức của vật liệu $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan đồng thời trong nước khử ion ở nhiệt độ phòng trong 90 phút để tạo thành dung dịch đồng nhất (dung dịch A). Sau đó một lượng thích hợp của dung dịch Na_2CO_3 nồng độ 1M được rót từ từ vào dung dịch A để kết tủa các muối cacbonat của Mn và Ni. Kết tủa thu được sau đó được lọc rửa 3 lần trong nước khử ion và sấy khô ở 120°C trong 6 giờ. Bột kết tủa sau khi sấy khô được cân lại và nghiền trộn cùng với các khối lượng hợp thức của LiOH và NaOH bằng cối mã nã và cuối cùng nung ở nhiệt độ 900°C trong 12 giờ để tổng hợp các vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($x = 0 - 0.3$).

Để chế tạo các điện cực $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, các hỗn hợp của vật liệu điện cực (80%), phụ gia tăng độ dẫn các-bon đen (carbon black, 10%) và phụ gia kết dính polyvinylidene fluoride (PVDF, 10%) được trộn cùng với một lượng thích hợp dung môi N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) để tạo thành bột nhão sau đó phủ lên các lá nhôm chuyên dụng (Shandong Gelon Lib). Các lá nhôm có phủ vật liệu điện cực này sau đó được làm khô ở 80°C trong tủ sấy chân không trong 12 giờ. Các tế bào pin thử nghiệm dạng đồng xu (CR-2032, Shandong Gelon Lib) được đóng gói trong tủ khô có độ ẩm được khống chế

dưới 1 ppm (Korea Kiyon) sử dụng các lá nhôm đã được phủ vật liệu làm điện cực dương, màng polyethylene chuyên dụng (Shandong Gelon Lib) làm màng ngăn và các tấm li-ti kim loại làm điện cực âm. Chất điện ly được sử dụng là muối LiPF_6 nồng độ 1M pha trong hỗn hợp dung môi ethylene carbonate và dimethyl carbonate (Sigma-Aldrich) được chuẩn bị theo tỷ lệ thể tích 1:1.

2.2. Các phép đo đặc và phân tích

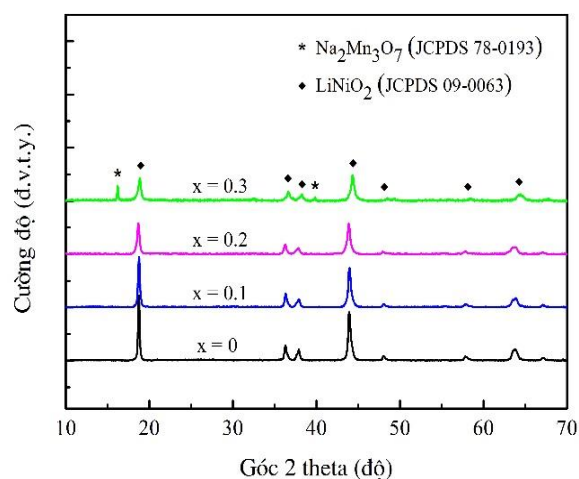
Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao Hitachi S-4800. Các phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện tại nhiệt độ phòng sử dụng thiết bị phân tích nhiễu xạ tia X Bruker D8 với chùm tia X sử dụng bước sóng $K\alpha$ của điện cực đồng. Góc đo 2 tê-ta được quét trong khoảng từ 10 đến 70 độ ở tốc độ quét 0,03 độ/giây. Phổ nhiễu xạ tia X sau đó được phân tích bằng phương pháp làm khớp Rietveld sử dụng gói phần mềm FullProf [9]. Các phép đo đặc trưng điện hóa của pin thử nghiệm được thực hiện trên thiết bị đo pin chuyên dụng Neware BTS-4000 tại nhiệt độ phòng. Các phép đo đặc trưng xả nạp được thực hiện ở các cường độ dòng khác nhau trong vùng điện thế từ 2,5–4,5 V so với Li/Li^+ .

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc và hình thái học của vật liệu

Phổ nhiễu xạ tia X của các vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ có nồng độ Na thay thế khác nhau được thể hiện trong Hình 1. Như có thể thấy trên hình vẽ, các vật liệu tổng hợp được có thành phần đơn pha khi nồng độ Na thay thế nằm trong khoảng 0 – 20 %. Cấu trúc của các vật liệu này tương tự như cấu trúc mặt thoi (hombohedral) của vật liệu LiNiO_2 (JCPDS 09-0063) thuộc nhóm không gian R-3m [10]. Khi nồng độ Na thay thế tăng lên đến 30 %, một pha mới thuộc về vật liệu $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ với cấu trúc ba nghiêng (triclinic) thuộc nhóm không gian P-1 (JCPDS 78-0193) được phát hiện như là tạp chất trong

vật liệu tổng hợp được [11]. Do không có pha tạp nào khác liên quan đến các hợp chất với Li được phát hiện trong các phổ nhiễu xạ tia X, có thể sơ bộ đánh giá rằng Li có khả năng tồn tại ổn định hơn so với Na trong cấu trúc của vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

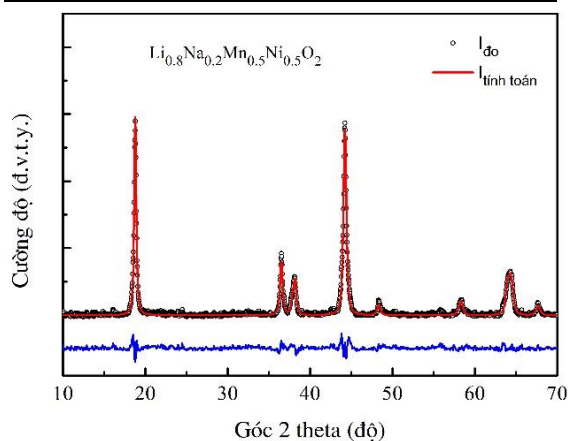


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($x = 0 - 0.3$) được tổng hợp ở 900°C.

Để hiểu rõ hơn tác động của Na thay thế lên các tham số cấu trúc của vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, phương pháp làm khớp Rietveld đã được sử dụng để phân tích các phổ nhiễu xạ thu được của các mẫu có nồng độ thay thế từ 0 – 20 %. Như có thể thấy trên Hình 2, phổ nhiễu xạ mô phỏng trùng khớp khá tốt với phổ đo được từ thực nghiệm. Các tham số cấu trúc thu được từ các phân tích này được thể hiện trong Bảng 1. Trong trường hợp không thay thế, vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ có cấu trúc mặt thoi với các hằng số mạng a và c có độ dài tương ứng là 2.8978 Å và 14.294 Å. Kết quả này phù hợp khá tốt với các phân tích đã được công bố trước đó trên cùng vật liệu [12,13]. Khi nồng độ Na thay thế tăng lên, Các hằng số mạng này có xu hướng tăng lên theo nồng độ Na. Cụ thể, khi tăng nồng độ Na thay thế lên 10 % và 20 %, hằng số mạng a có mức độ tăng tương ứng là 0,021 % và 0,072 %, trong khi hằng số mạng c có mức độ tăng tương ứng là 0,154 % và 0,259 %.

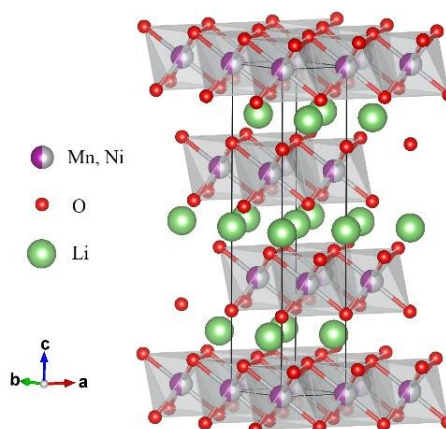
Bảng 1. Các tham số cấu trúc của các mẫu vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($x = 0, 0,1; 0,2$) tính toán từ phương pháp làm khớp Rietveld trên cơ sở các kết quả thu được từ các phép đo nhiễu xạ tia X

Hằng số cấu trúc	Ký hiệu mẫu		
	$\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$
α, β ($^\circ$)	90	90	90
γ ($^\circ$)	120	120	120
a, b (Å)	2.8978	2.8984	2.8999
c (Å)	14.294	14.316	14.331
c/a	4.9327	4.9393	4.9419
$\text{Li}-\text{O}$ (Å)	2.1221	2.1334	2.1420
V (Å ³)	103.9492	104.1523	104.3694



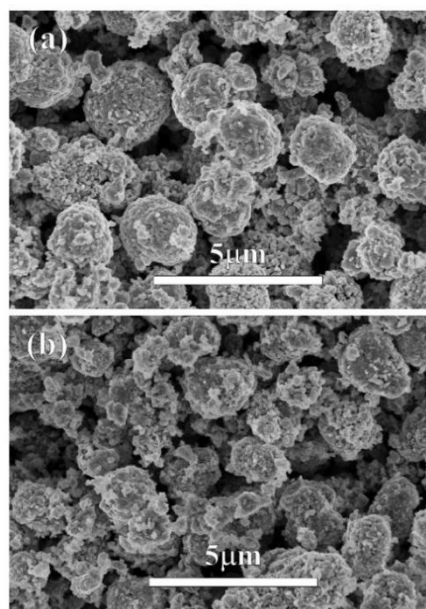
Hình 2. Kết quả phân tích Rietveld trên cơ sở phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ tổng hợp ở 900°C .

Như đã được đề cập ở trong phần giới thiệu, nhiều nhóm nghiên cứu đã khảo sát khả năng thay thế của Na cho Li trong các vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp cấu trúc lớp. Mặc dù hầu hết các kết quả đã công bố cho thấy hiện tượng tăng lên của hằng số mạng khi tăng nồng độ Na thay thế, các xu hướng tăng lên của các giá trị hằng số mạng được báo cáo khá khác nhau. Một số nhóm báo cáo mức độ tăng lên đồng đều của cả hai hằng số mạng a và c khi tăng nồng độ Na thay thế [14,15]. Một số nhóm khác lại cho thấy chỉ có hằng số mạng c tăng lên trong khi hằng số mạng a giảm đi khi thay thế Na cho Li [7, 8]. Các kết quả tính toán trong báo cáo này phù hợp với một số công bố khác khi cho thấy hằng số mạng c tăng mạnh hơn so với hằng số mạng a khi nồng độ Na thay thế tăng lên [16-18].



Hình 3. Minh họa cấu trúc của một ô siêu mạng có kích thước $2 \times 2 \times 1$ của vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

Theo quan sát trực quan, có thể thấy các kết quả tính toán này là khá hợp lý khi mà cấu trúc của vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ bao gồm các lớp Li được xếp song song xen kẽ giữa các lớp $(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ nằm trong các mặt phẳng vuông góc với trục z (Hình 3). Quá trình thay thế các ion Li^+ có bán kính nhỏ (0,76 Å) bằng các ion Na^+ có bán kính lớn hơn (1,02 Å) rõ ràng sẽ làm giãn khoảng cách giữa các lớp nguyên tử này và do đó làm tăng hằng số mạng c được định hướng theo trục z .



Hình 4. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (a) và $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (b) được tổng hợp ở 900°C .

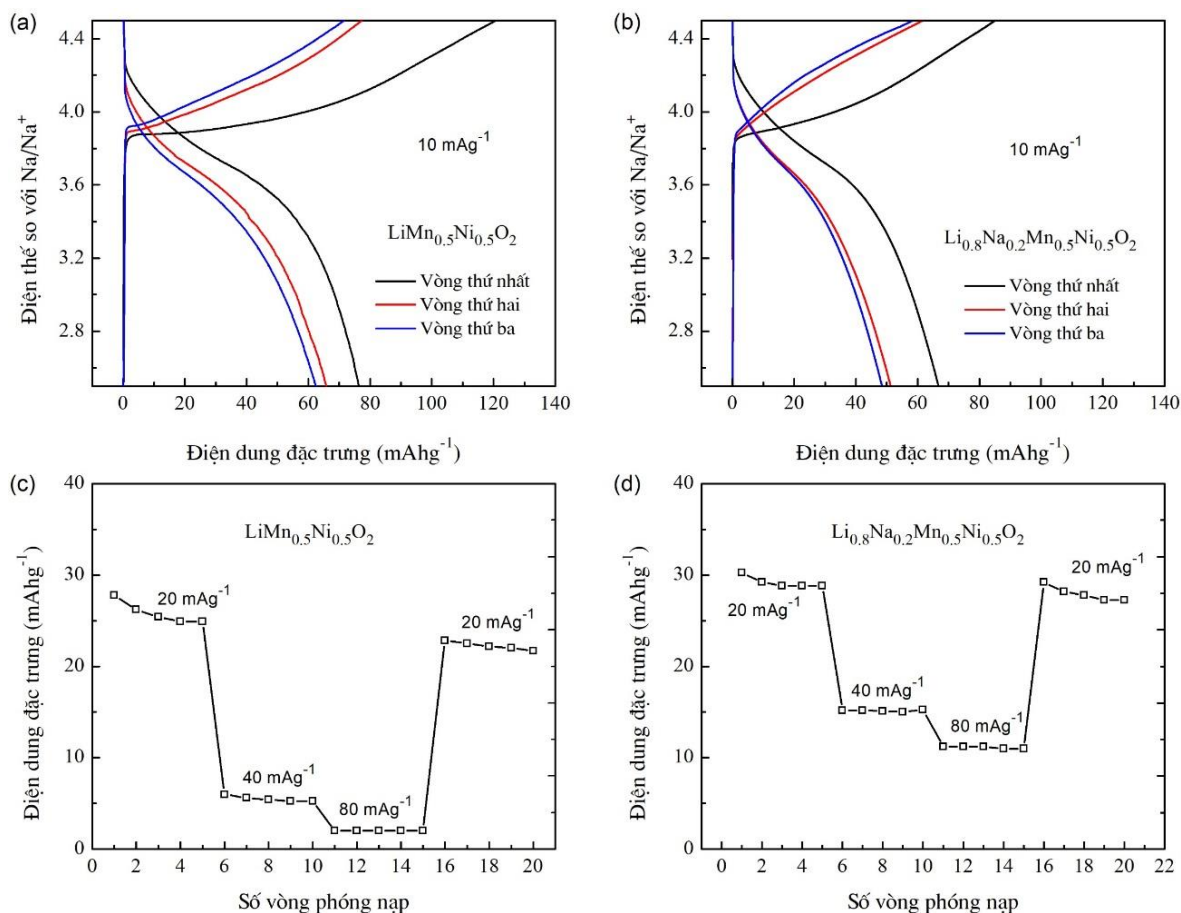
Ảnh SEM của các mẫu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ và $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ được thể hiện tương ứng trên các Hình 4a và 4b. Nhìn chung, các vật liệu có hình thái học đặc trưng giống như các mẫu đã được tổng hợp từ cùng một phương pháp. Vật liệu có cấu tạo bao gồm các hạt lớn hình cầu có kích thước từ 1,5-3 μm được tạo thành từ các hạt nhỏ hơn có kích thước 20-100 nm. Các nghiên cứu trước đó đã chỉ ra rằng các hạt cầu lớn này có hình dạng tương tự như các hạt vật liệu đồng kết tủa của NiCO_3 và MnCO_3 [19]. Khi được nghiền trộn với NaOH và LiOH và nung ở nhiệt độ cao, các muối cac-bô-nát này trước tiên sẽ bị phân hủy thành các ô-xít kim loại chuyển tiếp, các ô-xít sau đó sẽ phản ứng với các dung dịch NaOH và LiOH nóng chảy để tạo thành vật liệu và $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ [20, 21]. Do các quá trình phản ứng này làm tăng thể tích của các hạt ô-xít kim loại chuyển tiếp [22], một số hạt sẽ bị vỡ thành các hạt nhỏ hơn do tác động của ứng suất gây ra trong quá trình giãn nở thể tích. Các quan sát trên ảnh hiển vi điện tử của các mẫu có nồng độ Na thay thế 0 % và 20 % cho thấy quá trình thay thế dường như làm tăng hiện tượng vỡ hạt của các vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. Xu hướng này có thể giải thích thông qua bán kính ion lớn hơn của Na^+ sẽ tạo ra ứng suất lớn hơn so với ion Li^+ khi xen cài vào các hạt ô-xít kim loại chuyển tiếp và do đó làm tăng hiện tượng vỡ hạt của vật liệu.

3.2. Đặc trưng điện hóa của các vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của quá trình thay thế lên tính chất điện hóa của các vật liệu dương cực $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, các vật liệu có nồng độ Na thay thế 0 % và 20 % được lựa chọn để chế tạo điện cực dương trong pin sạc li-ti sử dụng điện cực âm là Li kim loại. Các đường đặc trưng phóng nạp của các điện cực sử dụng các vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ và $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ tương ứng được thể hiện trong các Hình 5a và 5b. Ở cường độ dòng phóng nạp 10 mA g^{-1} , điện dung phóng nạp ở vòng đầu tiên của vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ đạt các giá trị tương ứng là 120 và 77 mAh g^{-1} . Đối với vật liệu $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, các giá trị này tương ứng là 85 và 67 mAh g^{-1} . Về nguyên tắc, cả hai loại

ion Na^+ và Li^+ đều có thể xen cài hoặc rút ra khỏi vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. Tuy nhiên, các tính toán lý thuyết gần đây với oxit kim loại chuyển tiếp V_2O_5 cho thấy năng lượng xen cài của ion Li^+ vào vật liệu nhỏ hơn đáng kể so với ion Na^+ [23]. Quá trình tiêm thoát tại điện cực của các ion Li^+ do đó sẽ được ưu tiên xảy ra hơn so với các ion Na^+ . Kết luận này dường như cũng phù hợp cho trường hợp các vật liệu oxit kim loại chuyển tiếp cấu trúc lớp khi mà một số báo cáo công bố gần đây đều cho thấy dung lượng phóng nạp của vật liệu thay thế nhỏ hơn so với vật liệu nền [17,24]. Tại các vòng phóng nạp thứ 2 và thứ 3, điện dung phóng nạp của các mẫu trở nên ổn định hơn. Tuy nhiên, như có thể quan sát từ đồ thị, điện dung phóng nạp của vật liệu $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ vẫn thấp hơn khoảng 20% so với vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

Để kiểm tra ảnh hưởng của giải pháp thay thế lên khả năng đáp ứng dòng của hai loại vật liệu, các điện cực được kiểm tra đặc trưng phóng nạp ở các cường độ dòng khác nhau. Đầu tiên, các điện cực được cho phóng nạp ở cường độ dòng 10 mA g^{-1} . Sau vòng phóng nạp đầu tiên, cường độ dòng được nâng lên tới các giá trị 20, 40 và 80 mA g^{-1} . Các kết quả khảo sát điện dung phóng của các điện cực $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ và $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ở các cường độ dòng khác nhau được thể hiện tương ứng trong các Hình 5c và 5d. Có thể thấy rõ ràng vật liệu $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ có khả năng đáp ứng dòng tốt hơn so với vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, đặc biệt ở các cường độ dòng lớn. Điện dung phóng của vật liệu $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ở các cường độ dòng 40 và 80 mA g^{-1} tương ứng là 15.2 và 11.2 mAh g^{-1} , cao hơn 2.7 và 5.5 lần so với các giá trị điện dung tương ứng của vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. Theo các kết quả tính toán đã được thảo luận và trình bày trong Bảng 1, quá trình thay thế một phần các nguyên tử Li bằng các nguyên tử Na trong các vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ đã tác động làm giãn khoảng cách giữa các lớp nguyên tử Li và $(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_2$. Nhờ tác động này, các ion Li^+ có thể vận chuyển trong mạng tinh thể dễ dàng hơn. Kết quả là vật liệu $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ thể hiện khả năng đáp ứng dòng tốt hơn so với vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.



Hình 5. Đường đặc trưng phóng nạp tại 3 vòng đầu tiên của các điện cực sử dụng các vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (a) và $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (b), và so sánh điện dung phóng của các điện cực ở các chế độ dòng khác nhau (c, d).

4. Kết luận

Các vật liệu $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($x = 0-0.2$) có thành phần đơn pha đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với phương pháp phản ứng pha rắn. Các vật liệu tổng hợp được có hình thái học khá đồng nhất bao gồm các hạt hình cầu lớn được tạo thành từ các hạt có kích thước nhỏ hơn. Các kết quả phân tích cấu trúc cho thấy việc thay thế các nguyên tử Li bằng các nguyên tử Na trong vật liệu $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ có tác dụng nới rộng khoảng cách giữa các lớp nguyên tử Li và các lớp $(\text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_2$ được xếp xen kẽ trong mạng tinh thể của vật liệu, qua đó tạo thuận lợi cho quá trình thâm thoát của ion Li^+ trong mạng tinh thể. Các kết quả đo đặc

đặc trưng phóng nạp cho thấy điện cực $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ có khả năng đáp ứng dòng tốt hơn so với điện cực $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. Từ các kết quả thu được, có thể kết luận phương pháp thay thế một phần các nguyên tử Li bởi các nguyên tử Na có kích thước lớn hơn là một trong những giải pháp hiệu quả để cải thiện hiệu năng của vật liệu dương cực $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài nghiên cứu cơ bản mã số 103.02-2016.43.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y-L. Ding, Z. P. Cano, A-P. Yu, J. Lu, Z-W Chen, Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives, *Electrochem. Energ. Rev.* 2 (2019) 1-28. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>.
- [2] M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong, C. O'Dwyer, Structuring materials for lithium-ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 9433-9460. <https://doi.org/10.1039/C4TA00534A>.
- [3] W-D Li, B-H Song, A. Manthiram, High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3006-3059. <https://doi.org/10.1039/C6CS00875E>.
- [4] T. Ohzuku, Y. Makimura, Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: A Possible Alternative to LiCoO_2 for Advanced Lithium-Ion Batteries, *Chem. Lett.* 30 (2001) 744-745. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.744>.
- [5] X-Q Yang, J. McBreen, W-S Yoon, C. P. Grey, Crystal structure changes of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials during charge and discharge studied by synchrotron based in situ XRD, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 649-654. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00406-X](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00406-X).
- [6] Y. Liu, B. Chen, F. Cao, X. Zhao and J. Yuan, Synthesis of nanoarchitected $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ spheres for high-performance rechargeable lithium-ion batteries via an in situ conversion route, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10437-10441. <https://doi.org/10.1039/C1JM10408J>.
- [7] Y-Y. Wang, Y-Y. Sun, S. Liu, G-R. Li, X-P. Gao, Na-Doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with Excellent Stability of Both Capacity and Potential as Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 3881-3889. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00630>.
- [8] W. Hua, J. Zhang, Z. Zheng, W. Liu, X. Peng, X-D. Guo, B. Zhong, Y-J. Wang, X. Wang, Na-doped Ni-rich $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material with both high rate capability and high tap density for lithium ion batteries, *Dalton Trans.* 43 (2014) 14824-14832. <https://doi.org/10.1039/C4DT01611D>.
- [9] M. Casas-Cabanas, J. Rodríguez-Carvajal, J. Canales-Vázquez, Y. Laligant, P. Lacorre, M.R. Palacín, Microstructural characterisation of battery materials using powder diffraction data: DIFFaX, FAULTS and SH-FullProf approaches, *J. Power Sources* 174 (2) (2007) 414-420. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.216>.
- [10] A. Kumar, R. Nazzario, L. Torres-Castro, A. Pena-Duarte, M. S. Tomar, Electrochemical properties of MgO-coated $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ composite cathode material for lithium ion battery, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (14) (2015) 4931-4935. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.104>.
- [11] P. Zheng, J. Su, Y. Wang, W. Zhou, J. Song, Q. Su, N. Reeves- McLaren, S. Guo, A High-Performance Primary Nanosheet Heterojunction Cathode Composed of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Tunnels and Layered $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ for Na- Ion Batteries, *ChemSusChem* 13 (2020) 1793-1799. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903543>.
- [12] S.M. Park, T.H. Cho, M. Yoshio, Novel Synthesis Method for Preparing Layered $\text{Li}[\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_2$ as a Cathode Material for Lithium Ion Secondary Battery, *Chem. Lett.* 33 (2004) 748-749. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.748>.
- [13] X. Meng, S. Dou, W-L. Wang, High power and high capacity cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 184 (2008) 489-493. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.015>.
- [14] R. Zhao, Z. Yang, J. Liang, D. Lu, C. Liang, X. Guan, A. Gao, H. Chen, Understanding the role of Na-doping on Ni-rich layered oxide $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, *J. Alloys Compd.* 689 (2016) 318-325. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.230>.
- [15] Z. Huang, Z. Wang, Q. Jing, H. Guo, X. Li, Z. Yang, Investigation on the effect of Na doping on structure and Li-ion kinetics of layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material, *Electrochim. Acta* 192 (2016) 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.139>.
- [16] Z. Chen, T. Xie, L. Li, M. Xu, H. Zhu, W. Wang, Characterization of Na-substituted $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion battery, *Ionics* 20 (2014) 629-634. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-1022-y>.
- [17] D-L Vu, J-W Lee, Na-doped layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with improved rate capability and cycling stability, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1165-1173. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3863-1>.
- [18] H. Kim, A. Choi, S. W. Doo, J. Lim, Y. J. Kim, K. T. Lee, Role of Na^+ in the Cation Disorder of $[\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x]\text{NiO}_2$ as a Cathode for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A201-A205. <https://doi.org/10.1149/2.0771802jes>.
- [19] S. Zhang, C. Deng, B.L. Fu, S.Y. Yang, L. Ma, Synthetic optimization of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by a carbonate co-

- precipitation method, Powder Technol. 198 (2010) 373-380. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.12.002>.
- [20] Y. Zhang, H. Cao, J. Zhang, B. Xia, Synthesis of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material by a carbonate co-precipitation method and its electrochemical characterization, Solid State Ion. 177 (2006) 3303-3307. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.09.008>.
- [21] J-S. Seo, J-W Lee, Fast growth of the precursor particles of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04})\text{O}_2$ via a carbonate co-precipitation route and its electrochemical performance, J. Alloy Compd. 694 (2017) 703-709. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.062>.
- [22] X. Wang, X. Li, X. Sun, F. Li, Q. Liu, Q. Wang, D. He, Nanostructured NiO electrode for high rate Li-ion batteries, J. Mater. Chem. 21 (2011) 3571-3573. <https://doi.org/10.1039/C0JM04356G>.
- [23] J. Carrasco, Role of van der Waals Forces in Thermodynamics and Kinetics of Layered Transition Metal Oxide Electrodes: Alkali and Alkaline-Earth Ion Insertion into V_2O_5 , J. Phys. Chem. C 118 (2014) 19599-19607. <https://doi.org/10.1021/jp505821w>.
- [24] J. Wu, N. Sharma, Alkali-Metal Modification of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$, Aust. J. Chem. 72 (2019) 600-606. <https://doi.org/10.1071/CH19114>.